

*See English Equivalent
5, 693, 839*

METHOD FOR STABILIZING SILANE AS HYDRIDE

Publication number: JP10072209

Publication date: 1998-03-17

Inventor: REITMEIER RUDOLF; ROESCH LUTZ; GEISBERGER
GILBERT; KIPPE DIETER

Applicant: WACKER CHEMIE GMBH

Classification:

- international: **A62D5/00; C01B33/04; C01B33/107; C07F7/08;
A62D5/00; C01B33/00; C07F7/00; (IPC1-7):
C01B33/107; A62D5/00**

- european: C01B33/04; C01B33/107; C07F7/08H

Application number: JP19970103738 19970422

Priority number(s): DE19961016556 19960425

Also published as:



EP0803468 (A1)

US5693839 (A1)

DE19616556 (A1)

EP0803468 (B1)

Report a data error here

Abstract of **JP10072209**

PROBLEM TO BE SOLVED: To stabilize silane as a hydride or silane as hydride of an oligomer so as to facilitate handling and to especially increase the ignition point. **SOLUTION:** Hydrocarbon which may have a functional group selected from among carboxylic ester, aldehyde, keto, ether, thio-ether, tert. amino, epoxy, cyano and halogen is added as a stabilizer to silane as a hydride or silane as hydride of an oligomer having ≤ 5 Si atoms.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72209

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/107			C 0 1 B 33/107	Z
A 6 2 D 5/00			A 6 2 D 5/00	

審査請求 有 請求項の数9 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-103738	(71) 出願人	390008969 ワツカー・ケミー ゲゼルシャフト ミツ ト ベシユレンクテル ハフツング WACKER-CHEMIE GESEL LSCHAFT MIT BESCHRA NKTER HAFTUNG ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス・ ザイデル・ブラッツ 4
(22) 出願日	平成9年(1997) 4月22日	(72) 発明者	ルードルフ ライトマイアー ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン マリ ーエンベルガー・シュトラッセ 15
(31) 優先権主張番号	1 9 6 1 6 5 5 6 . 3	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(32) 優先日	1996年4月25日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化物のシランを安定化する方法

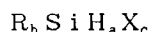
(57) 【要約】

【課題】 水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシランの取扱を容易にし、特にそのシランの発火点を高める前記シランの安定化方法を提供すること

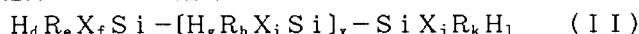
【解決手段】 水素化物のシラン及び5個までのケイ素原子を有するオリゴマーの水素化物のシランに、安定剤として、カルボン酸エステル基、アルデヒド基、ケト基、エーテル基、チオエーテル基、第3級アミノ基、エポキシ基及びシアノ基及びハロゲン原子から選択される官能性の基を有していてもよい炭化水素を添加する、水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシランを安定化する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素化物のシラン及び5個までのケイ素原子を有するオリゴマーの水素化物のシランに、安定剤として、カルボン酸エステル基、アルデヒド基、ケト基、エーテル基、チオエーテル基、第3級アミノ基、エポキシ基及びシアノ基及びハロゲン原子から選択される



を表し、オリゴマーの水素化物のシランが一般式 (I)



を表し、前記の一般式 (I) 及び (II) において、R は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はシアノ基で置換されていてもよい1~18個の炭素原子を有する炭化水素基、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はシアノ基で置換されていてもよい1~18個の炭素原子を有するアルコキシ基、aは1、2、3又は4の値、b、c、d、e、f、j、k及びlはそれぞれ0、1、2又は3の値、g、h及びiはそれぞれ0、1又は2の値、xは0、1、2又は3を表し、ただし、一般式 (II) において、d+g+lの和が少なくとも1である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 Rは1~6個の炭素原子を有する非置換の炭化水素基を表す、請求項2記載の方法。

【請求項4】 Xは塩素原子又は1から6個の炭素原子を有するアルコキシ基を表す、請求項2記載の方法。

【請求項5】 安定剤として、1~18個の炭素原子を有する炭化水素を使用する、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 安定剤を、水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシラン100重量部あたり1000~0.01重量部の量で使用する、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 安定剤として、芳香族又は不飽和脂肪族の炭化水素を使用する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 安定剤が、水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシランが中に存在する容器の外側に、水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシランを安定化すべき場合に備えて準備されている、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 準備された安定剤の沸点が、水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシランの沸点から最大でも30℃離れている、請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、この水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシランに安定剤として炭化水素を添加する、水素化物のシラン及び2~5個までのケイ素原子を含有するオリゴマーの水素化物のシランを安定化する方法に関する。

官能性の基を有していてもよい炭化水素を添加する、水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシランを安定化する方法。

【請求項2】 モノマーの水素化物のシランが一般式 (I)



(I)

【0002】

【従来の技術】水素化物のシラン (hydridische Silane)、つまりSi-H結合を有するシランは、工業技術においてドナーシランの製造のためのヒドロシリル化にとって使用されるだけでなく、水素化プロセスもしくは還元プロセスのために、気相析出、例えばCVDのために、及び特に電子的用途のための高純度ケイ素の製造のためにも使用される。後者の著しく重要な用途は、金属的に汚染された(冶金学的等級の)ケイ素から出発する。これから製造されたトリクロロシラン $HSiCl_3$ の段階での高価な圧力蒸留により、もしくは自然発火性のモノシラン SiH_4 の特別な方法の高価な圧力蒸留により、冶金学的粗製ケイ素中に含まれる不純物が分離される。この方法により得られた「電子的等級のトリクロロシラン」はSi-H/Cl交換反応する傾向があり、このことがその取扱を困難にしている。例えばHClの最少の痕跡量によってでさえ生じる水素化の程度が高い副生成物シランは、特に空気接触の際に不安定性を増大させる。DIN51794による約185℃の安全データ表に記載された発火点は、長時間の貯蔵の際に自然発火性のモノシラン SiH_4 の明白な割合が生じる場合、室温にまで低下することがある。

【0003】今までこの状況は、それぞれのバッチに応じた製造運転に基づき発火点が約70℃~室温にあるガス状のジクロロシラン H_2SiCl_2 の場合、著しく危険であった。従って、トリクロロシラン-合成のこの爆発性の副生成物はできる限り単離せず、既に製造運転において同時に大量に生じるテトラクロロシラン中に導入される。 $SiCl_4$ 溶液について200℃を上回る発火点を保証するために、<3%の H_2SiCl_2 までの高い希釈率が必要である。L. G. ブリットン (L. G. Britton, "Combustion Hazards of Silane and its Chlorides", Part II, 1989, S. 28 - 43, Union Carbide Corporation) には、最高純度のジクロロシランについて、 $44 \pm 3^\circ C$ の発火点が記載されている。しかしここには、危険な水素シランの明らかな安定化のために適している添加物は記載されていない。

【0004】オリゴマーの水素化物のシランは同様に低い発火点を示す。水素シラン又はオリゴマーの水素シランを含有する混合物の発火は、特に空気又は酸素と共に行われ、この反応はたいへん爆発的に広がる。

【0005】

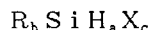
【発明が解決しようとする課題】本発明の根拠をなす課題は、水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシランの取扱を容易にし、特にそのシランの発火点を高める前記シランの安定化方法を提供することであった。

【0006】

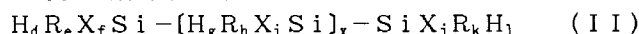
【課題を解決するための手段】本発明は、水素化物のシラン及びオリゴマーの水素化物のシランに、安定剤として、場合により、カルボン酸エステル基、アルデヒド基、ケト基、エーテル基、チオエーテル基、第3級アミノ基、エポキシ基及びシアノ基及びハロゲン原子から選択される官能基を有する炭化水素を添加する、水素化物のシラン及び5個までのケイ素原子を有するオリゴマーの水素化物のシランの安定化方法に関し、前記課題はこの方法により解決される。

【0007】以後、「水素化物のシラン」という表現はモノマーのならびにオリゴマーの水素化物のシランを表す。

【0008】安定剤の添加により、水素化物のシランの発火点は明白にないし著しく高められる。さらに、この



のモノマーの水素化物のシラン及び一般式(II)：



のオリゴマーの水素化物のシランの安定化が特に重要であり、その際一般式(I)及び(II)の式中、Rは、場合によりフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はシアノ基で置換された1～18個の炭素原子を有する炭化水素基、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は場合によりフッ素原子、塩素原子臭素原子又はシアノ基で置換された1～18個の炭素原子を有するアルコキシ基、aは1、2、3又は4の値、b、c、d、e、f、j、k及びlはそれぞれ0、1、2又は3の値g、h及びiはそれぞれ0、1又は2の値xは、0、1、2又は3の値を表し、ただし、一般式(II)においてd+g+lの和は少なくとも1であるものとする。

【0011】前記の一般式(I)及び(II)において、全てのケイ素原子は4価である。

【0012】水素化物のシランがハロゲン原子を有する場合、ハロゲン原子として塩素原子が有利である、一般式(I)及び(II)中で、Xとして塩素原子の他に、場合により、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はシアノ基で置換された1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、例えばn-ペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基、例えばn-ヘキシルオキシ基が有利である。メトキシ基及びエトキシ基が特に有利である。非置換のアルコキシ基が有利である。

【0013】水素化物のシランに関する炭化水素基の

安定剤を用いて、発火の際の特に空気又は酸素との接触でのシラン含有混合物の爆発は低減される。この安定剤はラジカル連鎖メカニズム(Radikalkettenmechanismus)において同時に調節剤としても機能し、この安定剤なしでは著しく激しく進行する爆発を緩和する。

【0009】僅かな材料コストでも効率の良いこの安定化に基づき、水素化物のシランの取扱ならびに化学的操作は大規模工業において著しく簡素化される。それに応じて、この方法により、この水素化物のシランの加工の際のかなりのコストを節約することができる。これは、貯蔵の際に、既に潜在的に室温で自然発火性のシランに必要な安全性の費用もしくはSiCl₄及び/又は不活性ガスでの希釈に対して用いられる多大なタンクの容量が節約できる。本質的に簡素化された発火-温度-クラスの結果、特に化学的反応に関する投資コストを節約することができ、もしくは標準的反応器を用いることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

一般式(I)：

(I)

例、特に一般式(I)及び(II)中のRの例は、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基；ヘキシル基、例えばn-ヘキシル基；ヘプチル基、例えばn-ヘプチル基；オクチル基、例えばn-オクチル基及びイソオクチル基、例えば2, 2, 4-トリメチルペンチル基；ノニル基、例えばn-ノニル基；デシル基、例えばn-デシル基；ドデシル基、例えばn-ドデシル基；オクタデシル基、例えばn-オクタデシル基；アルケニル基、例えばビニル基及びアリル基；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びメチルシクロヘキシル基；アリール基、例えばフェニル基、ナフチル基及びアントリル基及びフェナントリル基；アルカリール基、例えばo-, m-, p-トリル基、キシリル基及びエチルフェニル基；アラルキル基、例えばベンジル基、α-及びβ-フェニルエチル基である。

【0014】置換された炭化水素基Rの例は、シアンアルキル基、例えばβ-シアンエチル基、及びハロゲン化された炭化水素基、例えばハロゲンアルキル基、例えば3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、2, 2, 2, 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ハロゲンアリール基、例えばo-, m-及びp-クロロフェニル基である。

【0015】前記の非置換の1から6個の炭素原子を有

する炭化水素基、特にアルキル基及びフェニル基が特に有利である。

【0016】一般式(I)及び(II)中で、aは2、3又は4の値、xは0、1又は2の値及びd+g+1の和は少なくとも1、2又は3であるのが有利である。

【0017】特に重要な安定化可能な水素化物のシランは、ジクロロシラン、トリクロロシラン、メチルシラン CH_3SiH_3 及びモノシラン SiH_4 ならびにジシラン $\text{H}_3\text{Si-SiH}_3$ 及び $\text{HSiCl}_2\text{-SiCl}_3$ である。

【0018】安定剤として飽和及び不飽和の炭化水素を使用するのが有利である。この炭化水素は、場合により前記した官能基の他に、1~30個、有利に1~18個、特に2~12個の炭素原子を有する。

【0019】炭化水素の例は、飽和アルカン、例えば直鎖又は分枝鎖のパラフィン、例えばガソリン-蒸留分、ならびに環状化合物、例えばシクロヘキサン又はアルキル置換された環状炭化水素である。

【0020】官能基を有する飽和アルカンの例は、トープチルクロリド、イソブチルクロリド、イソプロピルクロリド、アミルクロリド、メチル-トープチルエーテル、テトラヒドロフラン又はジブチルエーテルである。

【0021】芳香族炭化水素及び不飽和脂肪族炭化水素が安定剤として有利である、それというのも、これは水素化物のシランの発火点を特に著しく高めるためである。

【0022】芳香族化合物及びアルキル化された芳香族化合物の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘテロ芳香族化合物、特にハロゲン置換された芳香族化合物、例えばクロロベンゼンである。これらは水素化物のシランの白金触媒でのヒドロシリル化を阻害しないために特に有利である。

【0023】単独の二重結合又は三重結合を有する不飽和の脂肪族炭化水素、例えばエテン、プロペン、アリルクロリド、イソブテン、n-ブテン又は長鎖のオレフィン、プロピン又はフェニルアセチレンが特に有効である。不活性の又は環式のオレフィン、例えば2-メチル-2-ブテン、2-ブテン、クロトン酸エステル、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン又はシクロオクタジエンが特に有利である。

【0024】この安定剤は、水素化物のシラン100重量部あたり、1000~0.01重量部の量、特に500~0.1の重量部の量で使用される。

【0025】不活性のオレフィン、例えば2-メチル-2-ブテンは、既に著しく少量の安定剤量で、例えば水素化物のシラン100重量部あたり1重量部を下回る量で、高い安定化を引き起こし、この安定化はヒドロシリル化触媒の存在で二重結合への付加によっても低下しない。同様に著しく有効な安定剤のシクロペンテン、シクロヘキセン又はイソブテンは、ヒドロシリル化プロセスの場合特に有利であり、その際、これらは同時にそれぞ

れの水素化物のシランの反応体として用いられる。付加プロセスの全ての期間にわたり確実な安定化を保証するために、少なくともオレフィンのモル量が、水素化物のシランのそれぞれのモル数に一致するのが有利である。

【0026】少量で使用される安定剤は、有効に安定化するばかりか、計画した化学反応を阻害しないように選択することができる。ヒドロシリル化の際に、この安定剤は貴金属触媒を持続して阻害してはならず、又は本質的にヒドリドシランとともに H_2 分解に関与してはならない。

【0027】安定剤は既に安定化すべき水素化物のシランの形成の前又は形成の際に添加することができる。これらの安定剤は、例えば配位子交換により不均化され、それにより水素化の程度が高いシラン又は SiH_4 を形成することができる水素化物のシランに添加することができる。この安定化方法は、従って、この種の水素化物のシランの安全な輸送ならびに長時間の貯蔵のために著しく良好に適している。

【0028】ヒドロシリル化における水素化物のシランの使用の際に、安定剤は有利に、水素化物のシランを収容すべき容器、例えば貯蔵タンク又は圧力容器中へ直接装入される。それにより、安全性の問題は、不均化によりケイ素の危険な H/X -配位子交換を引き起こすことができる触媒が添加された場合でも回避される。

【0029】この安定剤は、水素化物のシランの安定化を行うべき場合に備えて水素化物のシランが存在する容器の外側に準備することもできる。

【0030】安定剤の添加は、必要な場合に、例えば内部温度が発火点に近づいた場合、もしくは発火点が H/C 1交換により低下し及び/又は空気接触が予期される場合、水素化物のシランの漏出の場合、又は貯蔵タンク又は導管を開放するか又は空にしなければならない場合に行うことができる。それにより、CVD方法又は他の析出方法は、安定剤を析出すべき水素化物のシラン中へ直接もたらさずに、純粋な水素化物のシランを用いて行うことができる。準備された安定剤の沸点は、水素化物シランの沸点と高くても30℃、特に高くても10℃離れているのが有利である。

【0031】それぞれの安定剤が、水素化物のシラン又は水素化物のシランを含有する混合物を有する容器中へ単に添加されるか又はポンプ供給されるだけで十分である。炭化水素、特に不飽和炭化水素を、安定化すべきシランと十分に混合する場合、例えば攪拌による付加的混合は必要でない。

【0032】ガス状の水素化物のシラン、例えば SiH_4 の場合、低い温度で自然発火性のガスの明らかな安定化のために、添加すべき液体のオレフィンの蒸気圧で十分である。付加的な溶剤は必要ないが、常に存在しているもよい。

【0033】次の実施例において、そのつど他に記載が

ない場合には、次のものを表す。

- 【0034】a) 全ての量の記載は重量に関する；
b) 全ての圧力は0.10MPa（絶対）である；
c) 全ての温度は20℃である；
d) 混合物の空気接触の際の発火点は、DIN51794（EG-法 A.12（基準84/449/EG）に相当）により測定した。

【0035】

【実施例】

a) ジクロロシランの安定化

例1：

安定剤としての飽和炭化水素

上方に設置されたマノメータ及びガス室中にガス排出口として装着されたニードル弁を備えた0.9lの円筒状のパル圧力容器（Parr-Druckgefäß）中に、芳香族不含のメチルシクロヘキサン360gを室温で装入した。埋込管（Tauchrohr）を備えたもう一つのニードル弁により遮断可能な第2の配量箇所を介して、圧力容器の下側部分へ合計で240gの99%のジクロロシランを、約0.15MPaの過圧がかけられた特殊鋼かなる圧力ポット（以後貯蔵ポットと表す）から導通させた。

【0036】容易に取扱可能な安定な、メチルシクロヘキサン中の H_2SiCl_2 の40%の溶液が生じた。埋込管を介して取り出された試料は250℃の発火点を示し、従ってほぼ純粋なメチルシクロヘキサンの発火点であった。

【0037】ほぼ飽和した溶液に関して、室温で約0.01MPaの過圧で測定可能であった。ガス排出弁によ

重量部

H_2SiCl_2	$SiCl_4$	安定剤の重量部（T）		発火点
25	75	—		1週間後80℃
25	75	2-メチルブテン	1T	240℃
25	75	2-メチルブテン	5T	330℃
20	58	トルエン	2T	280℃
24	71	石油 ¹	5T	190℃
23	71	シクロヘキサン	6T	200℃
24	71	MTBE ²	4T	210℃
23	68	2-Cl-Me-プロパン ³	8T	220℃
25	75	シクロオクテン	1T	230℃

¹石油=石油エーテル画分（KP60-70℃）

²MTBE=tert-ブチルメチルエーテル

³2-クロロ-メチルプロパン=tert-ブチルクロリド

その後の測定は、測定された高い値が数週間から数ヶ月にわたり安定のままであったことを示した。

【0043】例3：

工業的ジクロロシランへのオレフィンの添加

例1に記載された0.9lのパル圧力容器中に、シクロペンテン2gを装入し、アルゴン洗浄による酸素及び湿分の排除下で、10lの貯蔵容器から工業的 H_2SiCl_2 （99%）を合計で305g導通させた。

りガス室から取り出される試料は、180～190℃の発火点を示した。

【0038】比較例：

$SiCl_4$ でのジクロロシランの希釈（本発明によるものでない）

例1と同様の進行方法で製造した、テトラクロロシラン中のジクロロシランの25%の溶液は、はじめに90℃の比較的低い発火点を示した。この発火は著しい爆発を伴う。1週間の貯蔵の後に、発火点は80～70℃に低下した。さらに1～3週間後に、既にパル容器中には、ガス排出口から流出するシラン混合物がすぐに自然に、つまり付加的なエネルギー供給なしに、噴出炎の形成下で発火する程度の量のモノシランが存在した。

【0039】最初に製造した $SiCl_4$ を用いた25%の H_2SiCl_2 溶液は、テトラクロロシラン中で10重量%の H_2SiCl_2 で約115℃の発火点、3重量%で195℃の発火点を示す。このような高い希釈は工業的合成にとってあまり魅力がない。

【0040】例2：

$H_2SiCl_2/SiCl_4$ -溶液のための安定剤

前記の比較例に記載されたテトラクロロシラン中の H_2SiCl_2 の25%の溶液99重量部に対して2-メチル-2-ブテン1重量部だけを添加した場合、こうして安定化された混合物の発火点は240℃に高められた。

【0041】次の表中に、得られたジクロロシラン溶液の同様の安定化を生じさせる若干の安定剤を記載した。

【0042】

【0044】円筒状の圧力容器のカバープレート上の排出弁を介して取り出されるガス混合物の発火点は、>160℃である。パル圧力容器中で1カ月の貯蔵の後での測定で、既に不均化により著しいCl/H交換が行われたにもかかわらず、発火点として再度160℃が測定された。 H_2SiCl_2 の他に、ガスクロマトグラムにおいて数%の H_3SiCl 又は $HSiCl_3$ が主成分として見られた。

【0045】これに平行して、同様の圧力容器中に安定剤なしで貯蔵されたジクロロシラン充填物は、C1/H交換の結果、ニードル弁を介してのガス状の取り出しの際に既に、つまり室温で、自然発火性であり、噴出炎を生じた。2重量%の2-メチル-2-ブテンの配量により、発火点は $>200^{\circ}\text{C}$ のより安全な値に高められた。

【0046】例4：

シクロペンテン/ H_2SiCl_2 -混合物、ヒドロシリル化

排出コックを備えた11の撹拌オートクレーブ中で、まずシクロペンテン245gを装入し、次いで有機相中へ達する埋込管を介して、 H_2SiCl_2 304gをポンプ供給した。生じた約54%のジクロロシラン/シクロペンテン-溶液から約50gを、不活性条件下(乾燥され、排気された収容容器、ねじで固定された特殊鋼毛管、アルゴン洗浄)で、排出コックを介して、発火点測定のために詰め替えた。 $>230^{\circ}\text{C}$ の値が得られた。

【0047】ヘキサクロ白金酸から誘導される触媒溶液を添加し、加熱することにより、シクロペンテンの単一付加(Monoaddition)を生じさせた。約10分の反応の後に急速に冷却し、第2の試料を発火点測定のために詰め替えた。この測定は 240°C を示した。

【0048】オートクレーブ中で反応混合物をあらたに加熱し、最終的に所望の単一段階(Monostufe)のシクロペンチルジクロロシランへ反応させた後、第3の発火点測定は $240\sim 250^{\circ}\text{C}$ の値を示した。

【0049】例5：

イソブテン/ジクロロシラン

例4と同様に、まずイソブテン350gを11のオートクレーブ中に装入した。ジクロロシラン270gを添加し、撹拌した後、オートクレーブの内圧の調整の結果、再び液状のジクロロシラン-イソブチレン-混合物をボトム弁を介して、より小さな排気された圧力容器中へ詰め替えることができた。この液化された混合物の発火点は 250°C であった。

【0050】オートクレーブ中に残留するイソブチレン/ジクロロシラン-混合物の大部分は、均一な白金触媒の添加により高い選択性で 280°C の発火点を有する所望のジイソブチルジクロロシランへ反応された。

【0051】b) 他の水素化物のシランの安定化：

例6：

トリクロロシランの安定化

純粋な HSiCl_3 (発火点 185°C)に3%の α -ブチルクロリドを添加することにより、発火点は確実に $>220^{\circ}\text{C}$ の値まで安定化され、その結果、煩雑で高価なT4装備の代わりに、温度クラスT3による後続加工のための装置の著しく簡単な設計で十分となる。

【0052】工業的トリクロロシランの同等の安定化は、約1重量%のオレフィンの添加により得られる。ヒドロシリル化の場合に、オレフィン性の反応体、イソブ

テン、オクテン又はジイソブチレンを装入するか、又は%範囲内で HSiCl_3 に添加するのが有利である。

【0053】例7：

モノシラン SiH_4 の安定化

例1と同様に、有利に、まず2-メチル-2-ブテン223gを、乾燥し、排気した0.91の圧力容器中へ導入した。埋込管を介して SiH_4 25gを圧入し、これは SiH_4 10.1%に相当した。0.9MPaの過圧が測定された。埋込管を介して取り出された液体の発火点測定は、 350°C の値を示した。ガス室から取り出された試料は $>190^{\circ}\text{C}$ の発火点を示した。

【0054】シクロペンテン(Cp)200g及び導入された SiH_4 (4.2%の SiH_4 に相当；0.4MPaの過圧を測定)8.4gの貯蔵の際に、発火点は液体のCp-相について 300°C 、ならびにガス室について再び 190°C であった。

【0055】発火の進行は、純粋な H_2SiCl_2 もしくは SiCl_4 溶液のように著しく激しく発火する純粋な SiH_4 と比較して、ここでは本質的に程良い速度である。特に、気相中で著しく異なる蒸気圧に応じて比較的低い濃度の不飽和の安定剤は、酸化の進行を危険な状況を回避する程度に変性させるために十分である。これをむき出しの炎を介して導入する場合、極めて程良く燃焼する。その際、巻きとった場合に、極めて容易に、粘着する長いフィラメントを生じる。

【0056】過圧を開放した後に残留する液体は、空気と接触しても前記の例で得られた溶液に対して目立った差異は示さない。

【0057】例8：

オルガノヒドリドシランの安定化

例7と同様に、まず2-メチル-2-ブテン226gを0.91の圧力容器中に装入し、次いで、ガス状のメチルシラン CH_3SiH_3 23.4gを導入した。これは9.4%の CH_3SiH_3 に相当する。0.2MPaの過圧が測定された。埋込管を介して取り出された試料の発火点は $>230^{\circ}\text{C}$ であった。これは、 160°C の発火点の純粋な CH_3SiH_3 と比較して明らかな改善を意味する。

【0058】2-メチル-2-ブテン5重量%の添加により、インサイトゥ(in situ)で生じた水素化物のシランも安定化される、例えば CH_3SiH_3 からオルガニルシラン RSiCl_3 又は R_2SiCl_2 へのH-移送の差異に生じる水素化物のシランも安定化される。その際又は蒸留の場合に、ガスクロマトグラム又はNMRを介して検出可能な爆発性のポリヒドリドシラン-副生成物(例えば、フェニルトリクロロシランの水素化の際に PhSiHCl_2 の他に PhSiH_3 及び SiH_4)が生じるにもかかわらず、この反応混合物の発火点は5%のオレフィン性安定剤を用いて常に 230°C より高く保持された。

【0059】例9:

Si-Si結合を有する水素化物のシラン
 HSiCl_3 及び SiCl_4 の蒸留による分離の後に残留
 する工業的トリクロロシラン-合成からの粗製シラン混
 合物の残留物は、ヘキサクロロジシラン及びヘキサクロ
 ロジシロキサンその他に、なお若干の水素化されたクロロ
 ジシランならびにより長鎖のシランを含有し、これらが
 この残留物を特に空気又は酸素の影響の際に著しく爆発
 性になっている。

【0060】H含有量 (^{29}Si -NMRにより HSi_2
 Cl_5 約12%、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ 9%ならびにより高い分
 子量のH含有クロロシラン)を有するトリクロロシラン

-合成からの典型的な残留物の発火点は、安定剤なしで
 60℃であった。この場合、激しい酸化が生じる。

【0061】この残留物の試料への2-メチルブテン8
 重量%の簡単な添加により、この混合物の発火点は高め
 られる。残留物へのクロロベンゼン10重量%の同様の
 添加は、 $>150^\circ\text{C}$ の発火点をもたらす。この有機添加
 物で安定化された残留物-混合物は、この場合ほどよい
 程度で燃焼した。

【0062】不飽和の有機安定剤の添加により、水素化
 物のジシラン及びポリシランもより確実に貯蔵するこ
 とができ、ならびに廃棄もしくは燃焼させることができ
 る。

フロントページの続き

(72)発明者 ルッツ レーシュ
 ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン フォ
 ン バイアー-シュトラッセ 16

(72)発明者 ギルバート ガイスバーガー
 ドイツ連邦共和国 アルトエッティング
 シラーシュトラッセ 58
 (72)発明者 ディーター キッペ
 ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヘー
 ヒェンベルガーシュトラッセ 27